



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 196 18 825 A 1

⑮ Int. Cl. 5:
C 09 J 175/04
C 09 J 9/00

23

⑯ Aktenzeichen: 196 18 825.3
⑯ Anmeldetag: 10. 5. 96
⑯ Offenlegungstag: 13. 11. 97

⑦ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦ Erfinder:
Ganster, Otto, Dipl.-Chem. Dr., 51519 Odenthal, DE;
Büchner, Jörg, 51467 Bergisch Gladbach, DE

- ⑧ Hydrophile, selbstklebende Polyurethan-Gelmassen
⑨ Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte hydrophile, selbstklebende Polyurethan-Gelmassen sowie die Verwendung der Polyurethan-Gelmassen für selbstklebende und druckverteilende Materialien und Haftsichten.

DE 196 18 825 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 046/534

5/23

DE 196 18 825 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte hydrophile, selbstklebende Polyurethan-Gelmassen sowie die Verwendung der Polyurethan-Gelmassen für selbstklebende und druckverteilende Materialien und Haftklebeschichten.

Polyurethan-Gele sind z. B. bekannt aus EP 0 057 839, EP 0 147 588 sowie DE 43 08 347. Die dort beschriebenen Polyurethan-Gele sind zum Teil selbsthaftende Systeme, die wässrige Flüssigkeiten zu absorbieren vermögen. Als Aufbaukomponenten dienen bei den in den erwähnten Dokumenten beschriebenen Gelen neben Polyhydroxyverbindungen aromatische oder aliphatische Polyisocyanate (in der Praxis werden tatsächlich aber ausschließlich aromatische Polyisocyanate verwendet). Sollen die Gele beispielsweise zum Gebrauch als Haftschichten für den Hautkontakt Verwendung finden, dann sind aber mit aliphatischen Isocyanaten hergestellte Gele solchen auf aromatischer Basis vorzuziehen. Versucht man allerdings nach den in den obigen Dokumenten beschriebenen Rezepturen hydrophile Gele auf Basis aliphatischer Isocyanate herzustellen, erhält man wegen der geringen Reaktivität der aliphatischen NCO-Gruppen nur sehr langsam ausreagierende Reaktionsmischungen, wenn man zur Vermeidung von Haut-Unverträglichkeiten nicht hohe Konzentrationen der dort angegebenen Amine oder Metallsalze als Katalysatoren verwenden kann. Ein weiterer Nachteil, der nach den obigen Patentveröffentlichungen hergestellten aliphatischen Gele ist, daß sie äußerst empfindlich gegen oxidative Abbau sind, welcher sehr rasch zur völligen Zersetzung des Gels (Verflüssigung) führt und diese Gele für eine kommerzielle Verwendung unbrauchbar macht.

Aufgabe der Erfindung war es nun, auf Basis aliphatischer Isocyanate und unter Vermeidung aminischer Katalysatoren alterungsbeständige Polyurethan-Gele herzustellen, die trotz der geringen Reaktivität der aliphatischen NCO-Gruppen mindestens ebenso rasch ausreagieren wie die üblichen mit aromatischen Isocyanaten hergestellten Produkte. Die Aufgabe wurde durch die erfindungsgemäßen Gele gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind daher hydrophile, selbstklebende Polyurethan-Gele bestehend aus

- a) 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyetherpolyolen mit OH-Zahlen von 20 bis 112 und einem Ethylenoxid (EO)-Gehalt von ≥ 10 Gew.-%,
- b) Antioxydantien,
- c) in den Polyolen a) löslichen Wismut-(HI)-Carboxylaten auf Basis von Carbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen als Katalysatoren sowie
- d) Hexamethylendiisocyanat,

mit einem Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-bildenden Komponenten a) und d) von mindestens 5,2, wobei die Katalysatormenge c) 0,005 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Polyal a) beträgt, die Menge an Antioxydantien b) im Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Polyal a) liegt und ein Verhältnis von freien NCO-Gruppen der Komponente d) zu den freien OH-Gruppen der Komponente a) (Isocyanatkennzahl) im Bereich von 0,30 bis 0,70 gewählt wird.

Erfindungsgemäß werden bevorzugt 3 bis 4, ganz besonders bevorzugt 4-Hydroxylgruppen aufweisende Polyetherpolyole eingesetzt mit einer OH-Zahl im Bereich von 20 bis 112, bevorzugt 30 bis 56. Der Ethylenoxid-Gehalt liegt bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyetherpolyolen bei vorzugsweise ≥ 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Polyetherpolyole sind als solche an sich bekannt und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Tetrahydrofuran, mit sich selbst oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid und Propylenoxid – gegebenenfalls im Gemisch untereinander oder separat nacheinander – an Starterkomponenten mit mindestens zwei reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit oder Sucrose, hergestellt. Vertreter der genannten, erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology" (Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Bd 1, 1962, S. 32–42) aufgeführt.

Als Isocyanatkomponente wird erfindungsgemäß monomeres oder trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat oder durch Biuret-, Uretidion-, Allophanatgruppen oder durch Prepolymerisierung mit Polyetherpolyolen oder Mischungen von Polyetherpolyolen auf Basis der bekannten Starterkomponenten mit 2 oder > 2 reaktionsfähigen H-Atomen und Epoxyden, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid einer OH-Zahl von ≤ 850 , bevorzugt 100 bis 600, modifiziertes Hexamethylendiisocyanat eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von modifiziertem Hexamethylendiisocyanat, insbesondere durch Prepolymerisierung mit Polyetherdiolen der OH-Zahl 200 bis 600 modifiziertes Hexamethylendiisocyanat. Ganz besonders bevorzugt sind Modifizierungen des Hexamethylendiisocyanats mit Polyetherdiolen der OH-Zahl 200–600, deren Restgehalt an monomeren Hexamethylendiisocyanat unter 0,5 Gew.-% liegt.

Als Katalysatoren kommen für die erfindungsgemäßen Polyurethane in den wasserfreien Polyetherpolyolen a) lösliche Wismut(III)-Carboxylate auf Basis linearer, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Carbonsäuren mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen in Frage. Bevorzugt sind Bi(III)Salze verzweigter gesättigter Carbonsäuren mit tertiären Carboxylgruppen, wie der 2,2-Dimethyl-Octansäure (z. B. Versatic-Säuren, Shell). Gut geeignet sind Zubereitungen dieser Bi(III) Salze in überschüssigen Anteilen dieser Carbonsäuren. Hervorragend bewährt hat sich eine Lösung von 1 mol des Bi(III)Salzes der Versatic 10-Säure (2,2-Dimethyloctansäure) in einem Überschuß von 3 mol dieser Säure mit einem Bi-Gehalt von ca. 17%.

Erfindungsgemäß werden die Katalysatoren bevorzugt in Mengen von 0,03 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Polyal a), eingesetzt.

Als Antioxydantien kommen für die erfindungsgemäßen Polyurethan-Gele insbesondere sterisch gehinderte

phenolische Stabilisatoren, wie BHT (2,6-Di-tertbutyl-4-methylphenol), Vulkanox BKF (2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methyl phenol) (Bayer AG), Irganox 1010 (Pentaerythritol-tetrakis-[3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]), Irganox 1076 (Octadecyl-3-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat) (Ciba-Geigy) oder Tocopherol (Vitamin E) in Betracht. Bevorzugt werden solche vom Typ des α -Tocopherol eingesetzt.

Die Antioxidantien werden bevorzugt in Mengen von 0,15 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyol a), 5 eingesetzt.

Die Isocyanatkennzahl (Verhältnis der bei der Reaktion eingesetzten freien NCO-Gruppen zu den freien OH-Gruppen) der erfundungsgemäßen Polyurethan-Gelmassen liegt je nach der Funktionalität der eingesetzten Isocyanat- und Polyolkomponenten im Bereich von 0,30 bis 0,70, bevorzugt im Bereich von 0,45 bis 0,60. Die für eine Gelbildung erforderliche Isocyanatkennzahl kann sehr einfach nach der folgenden Formel abgeschätzt 10 werden:

$$f_{(\text{Polyol})} (f_{(\text{Isocyanat})} - 1) \text{ Kennzahl} \approx 2$$

15

2

$$\text{Kennzahl} \approx \frac{f_{(\text{Polyol})}}{f_{(\text{Polyol})} (f_{(\text{Isocyanat})} - 1)}, \quad 20$$

20

wobei

f für die Funktionalität der Isocyanat- oder Polyolkomponente steht.

Je nach angestrebter Klebrigkeits- oder Elastizität des Gels kann die tatsächlich zu verwendende Isocyanatkennzahl um bis zu + 20% von dem berechneten Wert abweichen.

Die erfundungsgemäßen Polyurethan-Gelmassen werden hergestellt nach üblichen Verfahren, wie sie beispielsweise beschrieben sind in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Bd. 7, Polyurethane, S. 121 ff, Carl-Hauser, 1983.

Die erfundungsgemäßen Polyurethan-Gelmassen können insbesondere verwendet werden als selbstklebende Beschichtungen, Filme, Formteile oder gestanzte Gebilde für Pflaster oder stark feuchteaufnehmende, quellfähige und polsternde Auflagen oder Einlagen, gegebenenfalls auch als druckverteilungsfähige Füllmassen für Kissen oder Polsterelemente.

Aufgrund der hautschonenden und wäßrige Flüssigkeiten absorbierenden Eigenschaften eignen sie sich 35 besonders auch für Wundpflaster und orthopädische Polsterteile.

Beispiele

1. Einsatzkomponenten

40

1.1 Isocyanat 1

7 mol Hexamethylendiisocyanat und 1 mol eines Polypropylenoxidiols mit einem mittleren Molgewicht von 400 (OHZ = 280) wurden bei 80°C umgesetzt. Anschließend wurde der Überschuss an monomerem Diisocyanat in einem Verdampfer bei ca. 0,5 mbar bis zu einem Restgehalt von 0,2 Gew.-% destillativ entfernt. Das verbleibende NCO-Polymer hatte einen NCO-Gehalt von 12,6 Gew.-% und eine Viskosität (bei 23°C) von 2500 mPa·s.

45

1.2 Isocyanat 2

50

NCO-Polymer hergestellt aus 5,1 mol 4,4'-MDI und einem Mol eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 220. Die Ausgangsstoffe wurden bei 80°C umgesetzt. Man erhält ein NCO-Polymer mit einem NCO-Gehalt von 22,7%.

55

1.3 Basispolyol

Polyether-Polyol des folgenden Aufbaus:
Pentaerythrit + Propylenoxid + Ethylenoxid-Mischpolymerisat mit Ethylenoxid-Endblock.
Funktionalität: 4; OHZ (OH-Zahl): 35; Mittleres Molgewicht: 6400 (berechnet),
Ethylenoxid-Gehalt: 20 Gew.-%.

60

Dem Basispolyol wurden vor der Verarbeitung zum Gel 0,50 Gew.-% BHT zugesetzt

1.4 Bi(III)Salz-Katalysator

65

Lösung von 1 mol des Bi(III)Salzes mit 2,2-Dimethyloctansäure in 3 mol 2,2-Dimethyloctansäure (mit einem Wismutgehalt von ca. 17 Gew.-%).

2. Messungen

Als Maßstab für die Reaktivität wurde die Gelzeit der Mischung bei Raumtemperatur (23°C) bestimmt: 1000 g des Basispolyols wurde mit dem Katalysator versetzt und in einer 1 l Rührapparatur 2 h lang bei RT homogenisiert. 100 g dieser Mischung wurden mit 10,4 oder 5,7 g der Isocyanate 1 oder 2 versetzt und 1 Minute lang mit einem Glasstab intensiv vermischt. Die Prüfung der Gelierung erfolgte im Minutenabstand: Die Gelierzeit war erreicht, sobald die Reaktionsmischung nicht mehr fließfähig war und beim schnellen Herausziehen des Glasstabes das anhaftende Gel abriß.

In allen Beispielen wurde dasselbe Basispolyol verwendet. Die Gelzeit von Vergleichsbeispiel 1 gibt die Geschwindigkeit der Gelbildung vor, wie sie sich mit einem aromatischen Diisocyanat (Isocyanat 2) in der Praxisverarbeitung bewährt hat.

Die Beispiele 1 und 2 sind erfindungsgemäß. Beispiel 1 belegt, daß der Wismut(III)Salz-Katalysator in der Lage ist, bei Verwendung des aliphatischen Isocyanats 1 die Vernetzung auf das Niveau der Umsetzung des aromatischen Isocyanats 1 in Vergleichsbeispiel 1 zu beschleunigen. Beispiel 2 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 2 zeigt, daß im Falle der Verwendung des aliphatischen Diisocyanats der Wismut(III)Salz-Katalysator sehr viel wirksamer ist als der üblicherweise als sehr wirksam betrachtete Zinnkatalysator (in Vergleichsbeispiel 2).

	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2	Einheit
Basispolyol	100	100	100	100	G.T.
DBTL*	0,02	-	-	0,15	G.T.
Bi(III)-Salz-Katalysator	-	0,03	0,15	-	G.T.
Isocyanat 2	5,7	-	-	-	G.T.
Isocyanat 1	-	10,4	10,4	10,4	G.T.
Isocyanat-Kennzahl	0,50	0,50	0,50	0,50	
Gelzeit	12	11	3	29	Min.

* Dibutylzinndilaurat

G.T. = Gewichtsteile

Patentansprüche

1. Hydrophile, selbstklebende Polyurethan-Gelmassen aus

a) 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisenden Polyetherpolyolen mit OH-Zahlen von 20 bis 112 und einem Ethylenoxid (EO)-Gehalt von ≥ 10 Gew.-%,

b) Antioxydantien,

c) in den Polyetherpolyolen a) löslichen Wismut-(III)-Carboxylate auf Basis von Carbonsäuren mit 2 bis 18 C-Atomen als Katalysatoren sowie

d) Hexamethylendiisocyanat,

mit einem Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-bildenden Komponenten a) und d) von mindestens 5,2, wobei die Katalysatormenge c) 0,005 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf die Polyole a), beträgt, die Menge an Antioxydantien b) im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Polyole a), liegt und ein Verhältnis von freien NCO-Gruppen der Komponente d) zu den freien OH-Gruppen der Komponente a) im Bereich von 0,30 bis 0,70 gewählt wird.

2. Hydrophile, selbstklebende Gelmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 3 bis 4 Hydroxylgruppen aufweisende Polyetherpolyole mit einer OH-Zahl von 30 bis 56 und einem EO-Gehalt von ≥ 20 Gew.-% eingesetzt werden.

3. Hydrophile, selbstklebende Gelmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren flüssige Zubereitungen von Bi(III)-Carboxylaten der 2,2-Dimethyloctansäure in einem Überschuß dieser

Säure verwendet werden.

4. Hydrophile Gelmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein durch Prepolymerisierung mit Polyetherdiolen der OH-Zahl 200 bis 600 modifiziertes Hexamethylendiisocyanat als Isocyanat-Komponente eingesetzt wird.

5. Verwendung der hydrophilen, selbstklebenden Polyurethan-Gelmassen nach Anspruch 1 für die Herstellung von selbstklebenden und druckverteilenden Materialien und Haftschichten. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -